

## مقایسه مدل‌های ترمودینامیکی پیش‌بینی شرایط تعادلی تشکیل هیدرات گازی\*

(یادداشت پژوهشی)

محمد علی فناei شیخ‌الاسلامی<sup>(۱)</sup> یاسین نوذری اول<sup>(۲)</sup>

**چکیده** در این مقاله عملکرد چندین مدل مختلف ارائه شده توسط محققین در زمینه پیش‌بینی شرایط تعادلی تشکیل هیدرات گازی مورد مقایسه قرار گرفته است. مدل‌های مذکور عبارتند از: مدل به کار رفته در نرم افزار CSMHYD (تهیه شده توسط تیم تحت سرپرستی دکتر اسلون)، مدل به کار رفته در نرم افزار HYSYS مدل چن-جو و نیز مدل ارائه شده توسط آندرسون و همکاران. برخلاف مدل چن-جو، مابقی مدل‌های مورد مقایسه بر پایه مدل واندروالس-پلانتو توسعه یافته‌اند. به منظور بررسی صحت عملکرد و میزان دقت مدل‌های فوق، از داده‌های تجربی موجود در مقالات استفاده شده است. در بیان میزان خطای از درصد انحراف میانگین مطلق فشار استفاده گردیده است. مقایسه نتایج حاصله با داده‌های تجربی نشان می‌دهد که کھترین و بیشترین میزان خطای به ترتیب حاصل از مدل آندرسون و مدل استفاده شده در نرم افزار HYSYS می‌باشند. سپس در مرحله بعد مدل آندرسون به منظور پیش‌بینی شرایط تعادلی تشکیل هیدرات در حضور  $\rho$ TSA گردیده و با داده‌های تجربی مورد مقایسه قرار گرفته است. همواره قابل قبولی مابین داده‌های تجربی و نتایج حاصله از مدل مذکور مشاهده گردید.

**واژه‌های کلیدی** هیدرات گازی، شرایط تعادلی تشکیل هیدرات، مدل‌های ترمودینامیکی.

## Comparison between Several Models of Prediction of Gas Hydrate Equilibrium Conditions

M. A. Fanaei

Y. Nozari

**Abstract** In this article, the performances of several models proposed by researchers in the field of the prediction of hydrate equilibrium conditions are compared. They include: model used in CSMHYD software (presented by Sloan et al.), model used in HYSYS software, Chen-Guo model and Anderson model. All of the above models except Chen-Guo are developed based on van der Waals-Platteeuw model. To comparing the performances and accuracy of the above models, many sets of published data have been used. Average absolute deviation of pressure (AADP) applied as criterion to show error of each models. Comparison between the results and experimental data shows that Anderson model and model used in the HYSYS software have the minimum and maximum AADP, respectively. In the next step, Anderson model modified for presence of  $\rho$ -TSA ( $\rho$ -Toluene Sulfuric Acid) as a promoter. The Results of modified Anderson model shows good agreement with the experimental data.

**Key Words** Gas Hydrate, Thermodynamic Models, Hydrate Equilibrium Conditions.

\*نسخه اول مقاله در تاریخ ۸۵/۱۲/۲۷ و نسخه‌ی نهایی آن در تاریخ ۸۷/۶/۱۳ به دفتر نشریه رسیده است

(۱) نویسنده مسئول، استادیار، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

(۲) کارشناس ارشد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی



دوم؛ به صورت  $^{126}5$  نمایش داده می‌شوند، شکل (۱)

[4]

مدل واندروالس - پلاتو. مدل‌های ارائه شده در ۴۰ سال اخیر، برای محاسبات تعادلی تشکیل هیدرات، معمولاً شکل توسعه یافته یا اصلاح شده مدل واندروالس - پلاتو و پاریش - پرازنیتز می‌باشد [6]. در مدل واندروالس - پلاتو تشکیل هیدرات دو مرحله‌ای فرض می‌شود. در مرحله نخست تشکیل قفسه‌های خالی هیدرات (هیدرات استاندارد) توسط آب خالص فرض می‌شود. مرحله دوم، ساختار قفسی هیدرات توسط ملکول‌های مهمان پر می‌شود، شکل (۲). این مدل هیدرات تهی، به مثابه مواد جاذبی تلقی می‌شوند که ملکول‌های مهمان را در قفسه‌های خود جذب می‌کنند. به همین دلیل از نظریه جذب لانگمور در این مدل استفاده می‌شود. از ترمودینامیک آماری برای محاسبه پتانسیل شیمیائی آب در ساختار هیدرات پر، [2] و از ترمودینامیک کلاسیک برای محاسبه پتانسیل شیمیائی آب در ساختار هیدرات استاندارد [3] استفاده شده است.

بحث، در کمی آسان تر فراهم شود.

ساختارهای کریستالی هیدرات عبارتند از:

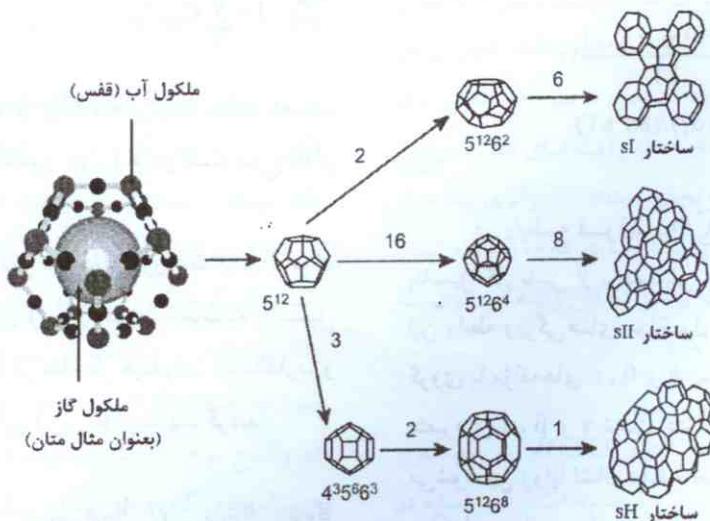
(الف) ساختار نوع اول یا sI

(ب) ساختار نوع دوم یا sII

(ج) ساختار نوع سوم یا sH

تشکیل هر یک از ساختارهای یاد شده، به نوع مولکول‌های مهمان و برهم‌کنش میان آن‌ها بستگی دارد. برای مثال هیدرات با ساختار sI برای مولکول‌های کوچک، مانند متان و آرگون؛ هیدرات با ساختار sII برای مولکول‌های بزرگتر، مانند پروپان و بوتان و هیدرات با ساختار sH بیشتر برای مولکول‌های درشت مانند هیدروکربن‌هایی با بیش از پنج اتم کربن بوجود می‌آیند. از ساختار نوع سوم به دلیل داده‌های تجربی محدود، در این مقاله بحثی نشده است.

ساختارهای اول و دوم از دو نوع قفسه کوچک و بزرگ تشکیل شده‌اند. قفسه‌های کوچک در هر دو ساختار یکسان بوده و به صورت  $^{12}5$  نمایش داده می‌شوند. این عدد بیانگر وجود ۱۲ وجهه ۵ ضلعی در این نوع از قفسه‌ها می‌باشد. قفسه‌های بزرگ در ساختار نوع اول، به صورت  $^{126}5$ ؛ و در ساختار نوع



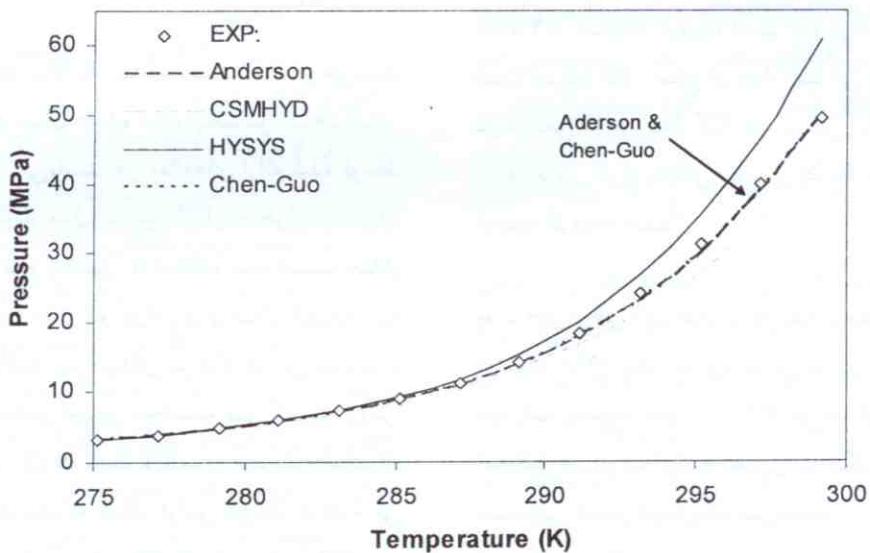
شکل ۱ نمای قفسه‌های موجود در ساختارهای sI، sII و sH



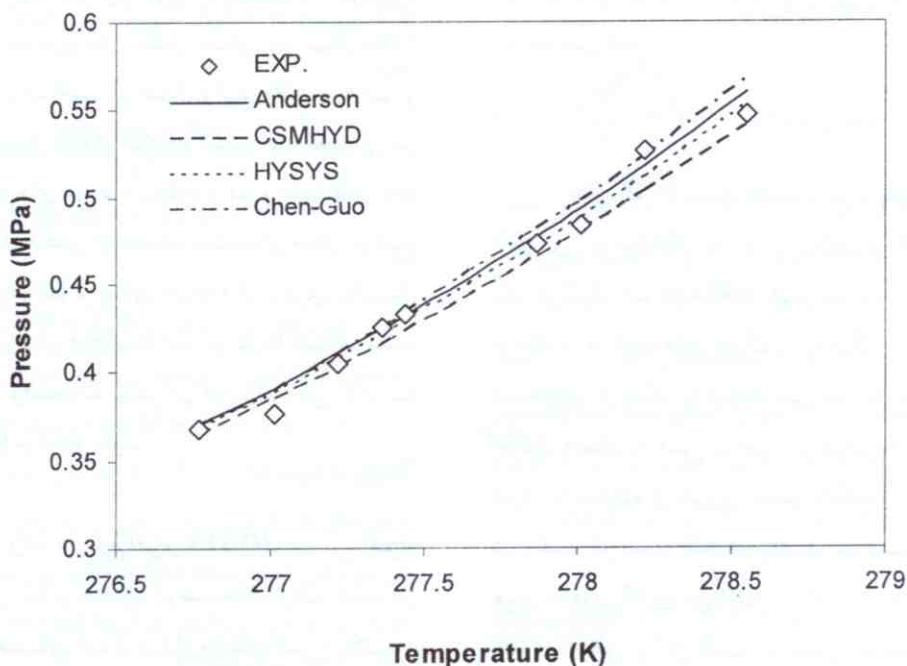


معادلات مدل فوق و مقادیر عددی پارامترهای مدل که در شبیه سازی مورد استفاده قرار گرفته اند در مرجع [5] موجود می‌باشد.

مکانیزم دو مرحله‌ای به کار رفته در مدل چن-جو ایجاد تفاوت‌های عمده با مابقی مدل‌های نشأت گرفته از مدل واندروالس-پلاتو را به دنبال داشته است.



شکل ۳ مقایسه نتایج پیش‌بینی مدل‌ها برای هیدرات گاز متان خالص با داده‌های آزمایشگاهی [11]

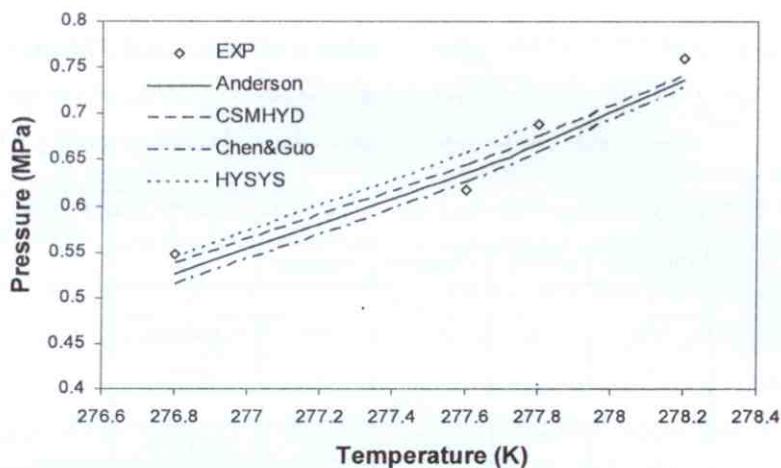


شکل ۴ مقایسه نتایج پیش‌بینی مدل‌ها برای هیدرات گاز پروپان خالص با داده‌های آزمایشگاهی [12]

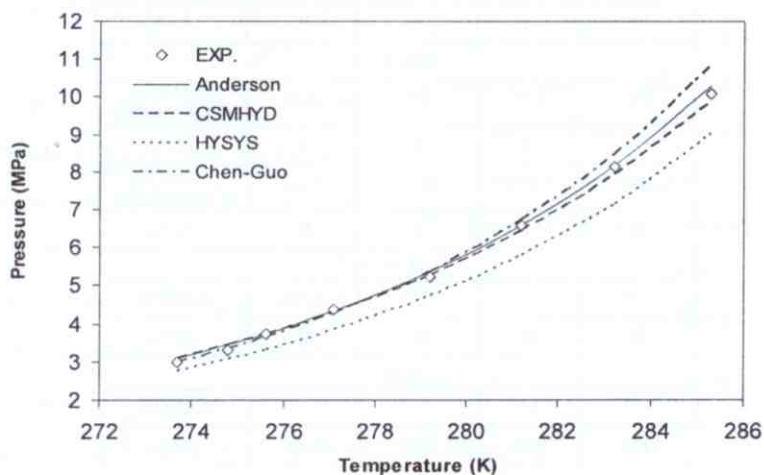




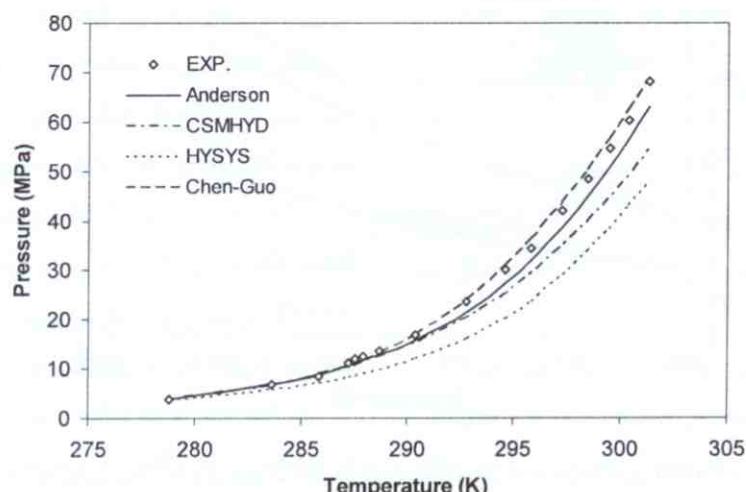




شکل ۶ مقایسه نتایج پیش‌بینی مدل‌ها برای هیدرات مخلوط گازهای پروپان و اتان (۳۰ درصد مولی اتان) با داده‌های آزمایشگاهی [14]

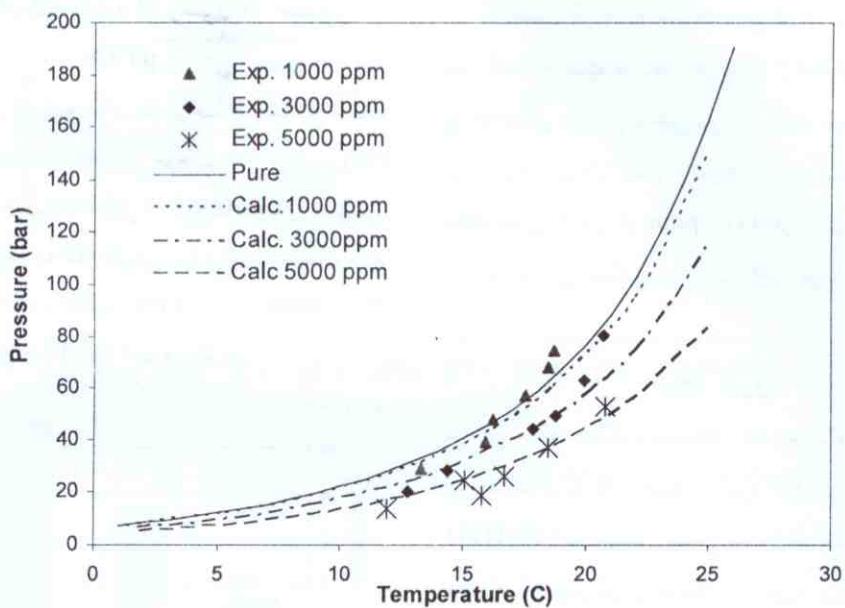


شکل ۷ مقایسه نتایج پیش‌بینی مدل‌ها برای هیدرات مخلوط گازهای متان و نیتروژن (۸۹/۲۶ درصد مولی متان) با داده‌های آزمایشگاهی [15]



شکل ۸ مقایسه نتایج پیش‌بینی مدل‌ها برای هیدرات گاز طبیعی (با درصد مولی نشان داده شده در جدول (۱)) با داده‌های آزمایشگاهی [16]





شکل ۱۰ مقایسه نتایج پیش‌بینی مدل آندرسون (جهت هیدراتات گاز طبیعی در حضور pTSA) با داده‌های آزمایشگاهی [10]

واحد نیمه صنعتی تولید هیدراتات گازی» که از حمایت مالی شرکت ملی گاز استان خراسان رضوی برخوردار می‌باشد، استخراج شده است. لذا مراتب تقدیر و تشکر خود را از مدیر عامل محترم شرکت مذکور جناب آقای مهندس غروی و مدیریت بخش پژوهش و فن آوری جناب آقای مهندس داود آبادی، همچنین ناظر محترم طرح جناب آقای مهندس افشوون اعلام می‌نمایم.

در صورت حضور مواد فعال کننده سطحی و یا مواد بازدارنده در فاز آبی، می‌توان از طریق اصلاح فعالیت آبی، عملکرد مدل آندرسون را بهبود بخشد. به عنوان نمونه با تصحیح مدل آندرسون در حضور pTSA نتایج قابل قبولی در مقایسه با داده‌های تجربی حاصل گردید. تشكير و قدردانی. اين مقاله از پروژه «طراحی يك

## مراجع

1. Javanmardi, J., Nasrifar, Kh., Najibi, S. H. and Moshfeghian, M., "Economic evaluation of natural gas hydrate as an alternative for natural gas transportation", Applied Thermal Eng., 25, pp. 1708-1728, (2005).
2. van-der Waals, J. H. and Platteeuw, J. C. , "Clathrate solutions", Advances in Chemical Physics, 2, 1, (1959).

3. Parrish, W. R. and Prausnitz, J. M., "Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures", *Ind. Eng. Chem. Design and Development*, 11, pp. 26-35, (1972).
4. Sloan, E. D., "Clathrate Hydrates of Natural gases", Marcel Decker Inc., (1998).
5. Chen, G. J. and Guo, T. M., "A new approach to gas hydrate modeling", *Chem. Eng. J.*, 71, pp. 145-151, (1998).
6. Ballard, A. L. and Sloan, E. D., "The next generation of hydrate prediction I. Hydrate standard states and incorporation of spectroscopy", *Fluid Phase Equilibria*, 194-197, pp. 371-383, (2002).
7. Klauda, J. B., and Sandler, S. I., "Phase behavior of clathrate hydrates: a model for single and multiple gas component hydrates", *Chem. Eng. Sci.*, 58, pp. 27-41, (2003).
8. Anderson, B. J., Bazant, M. Z., Tester, J. W., and Trout, B. L., "Application of the cell potential method to predict phase equilibria of multicomponent gas hydrate systems", *J. Phys. Chem. B*, 109, pp. 8153-8163, (2005).
9. HYSYS Manual version 3.1, Aspentech, (2001).
10. Gnanendran, N. and Amin, R., "Equilibrium hydrate formation conditions for hydrotrope–water–natural gas systems", *Fluid Phase Equilibria*, 221, pp. 175–187, (2004).
11. Gayet, P., Dicharry, C., Marion, G., Graciaa, A., Lachaise, J. and Nesterov, A., "Experimental determination of methane hydrate dissociation curve up to 55 MPa by using a small amount of surfactant as hydrate promoter", *Chem. Eng. Sci.*, 60, pp. 5751-5728, (2005).
12. Mooijer-van den Heuvel, M. M., Peters, C. J. and de Swaan Arons, J., "Gas hydrate phase equilibria for propane in the presence of additive components", *Fluid Phase Equilibria*, 193, pp. 245–259, (2002).
13. Deaton, W. M. and Frost, E. M., "Gas hydrates and their relation to the operation of natural gas pipelines", U.S. Bureau of Mines, Monograph 8, (1946).
14. Ballard, A.L., Jager, M. D. and Nasrifar, Kh., "Pseudo-retrograde hydrate phenomena at low pressures", *Fluid Phase Equilibria*, 185 , pp. 77–87, (2001).
15. Mei, D. H., Liao, J., Yang, J. T. and Guo, T. M. , "Experimental and modeling studies on the hydrate formation of a methane + nitrogen gas mixture in the presence of aqueous electrolyte solutions", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, pp. 4342-4347, (1996).
16. Jager, M. D. and Sloan, E. D., "Structural transition of clathrate hydrates formed from a natural gas" , *4th Int. Conf. of Gas Hydrate*, Yokahama, Japan, (2002).
17. Subramanian, S., Kini,, R. A., Dec, S. F. and Sloan, E. D., "Evidence of structure II hydrate formation from methane+ethane mixtures", *Chem. Eng. Sci.*, 55, pp. 1981-1999, (2000).